

File 351:Derwent WPI 1963-2004/UD,UM &UP=200459

(c) 2004 Thomson Derwent

*File 351: For more current information, include File 331 in your search.

Enter HELP NEWS 331 for details.

| Set | Items | Description |
|-----|-------|-----------------|
| ? | S | PN=DE 3810140 |
| | S1 | 1 PN=DE 3810140 |
| ? | T | S1/7 |

1/7/1

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI

(c) 2004 Thomson Derwent. All rts. reserv.

008021187

WPI Acc No: 1989-286299/ 198940

Polyorganosiloxane(s) contg. (meth)acrylic acid ester gps. - prepd. from polysiloxane, (meth)acrylic acid and monocarboxylic acid

Patent Assignee: GOLDSCHMIDT AG TH (GOLD)

Inventor: JACHMANN J; WEITEMEYER C; WEWERS D

Number of Countries: 009 Number of Patents: 008

Patent Family:

| Patent No | Kind | Date | Applicat No | Kind | Date | Week |
|-------------|------|----------|-------------|------|----------|----------|
| DE 3810140 | C | 19891005 | DE 3810140 | A | 19880325 | 198940 B |
| EP 336141 | A | 19891011 | EP 89104420 | A | 19890313 | 198941 |
| JP 2006515 | A | 19900110 | JP 8953601 | A | 19890306 | 199008 |
| US 4963438 | A | 19901016 | US 89316239 | A | 19890227 | 199044 |
| EP 336141 | B1 | 19930616 | EP 89104420 | A | 19890313 | 199324 |
| DE 58904679 | G | 19930722 | DE 504679 | A | 19890313 | 199330 |
| | | | EP 89104420 | A | 19890313 | |
| JP 94081826 | B2 | 19941019 | JP 8953601 | A | 19890306 | 199440 |
| ES 2058367 | T3 | 19941101 | EP 89104420 | A | 19890313 | 199444 |

Priority Applications (No Type Date): DE 3810140 A 19880325

Cited Patents: A3...9101; DE 3044237; DE 3426087; EP 159683; EP 168713; GB 2041389; GB 2067210; No-SR.Pub

Patent Details:

| Patent No | Kind | Lan Pg | Main IPC | Filing Notes |
|--|------|--------|----------------|----------------------------|
| DE 3810140 | C | 15 | | |
| EP 336141 | A | G | | |
| Designated States (Regional): BE DE ES FR GB IT NL | | | | |
| EP 336141 | B1 | G | 23 C08G-077/38 | |
| Designated States (Regional): BE DE ES FR GB IT NL | | | | |
| DE 58904679 | G | | C08G-077/38 | Based on patent EP 336141 |
| JP 94081826 | B2 | 17 | C09D-183/07 | Based on patent JP 2006515 |
| ES 2058367 | T3 | | C08G-077/38 | Based on patent EP 336141 |

Abstract (Basic): DE 3810140 C

Polyorganosiloxanes contg. (meth)acrylic acid ester gps. bound via SiC are produced by A) reacting polysiloxanes (1) with 0.4-0.9 mol (meth)acrylic acid and up to 0.6 mol monocarboxylic acid, free from polymerisable double bonds, but not more than 1.0 mol in total, per OH under known esterification conditions.

In (1) each R is indepednetly 1-4 C alkyl or Ph; some R' are R and of the remainder 70-100% are radicals -CH2(CR"2)n-(OCH2CHQ)m-OH, -CH=CH-CR"2-OH or (2) and 30-0% are (substd) 2-20C alkyl and/or H; a is 1-1,000, pref. 5-200; b is 0-10, pref. 0-2, esp. 0; each R" is independently H or 1-4 C alkyl; each Q is independently H or 1-10C alkyl; n is 0-10; m is 0-40; pref. 0. In (1) at least 90% of R' are pref. Me. The monocarboxylic acid is pref. acetic acid.

USE/ADVANTAGE - As radiation curable, adhesive coatings for sheets; the cpds. have better combination of properties than known ones, e.g. high curing rates, adjustable adhesive powers.

0/0

Abstract (Equivalent): EP 336141 B

Process for coating sheet-like supports by applying curable organopolysiloxanes modified by (meth)-acrylic acid ester groups to the surface of the supports and curing the modified organopolysiloxanes by the action of polymerising energy-rich radiation, characterised in that the curable organopolysiloxanes used are those which are obtainable by reaction of polysiloxanes of the general average formula (I) in which the radicals R1 are identical or different and each denote lower alkyl radicals having 1 to 4 carbon atoms or phenyl radicals, some of the radicals R2 have the meaning of the radicals R1 and the other radicals R2, to the extent of 70 to 100%, are hydroxy-functional radicals of the formula $-\text{CH}_2(\text{C}(\text{R}_3)_2)_n-(\text{OCH}_2\text{CHR}_4)_m-\text{OH}$, $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CR}_3-\text{OH}$ and/or radicals of the formula (a), the radicals R3 being identical or different and each denoting a H radical or alkyl radical having 1 to 10 carbon atoms, and the indices being $n = 0$ to 10 and $m = 0$ to 40, and to the extent of 30 to 0%, are alkyl radicals, having 2 to 20 carbon atoms, which are optionally substituted by halogen or phenyl radicals and/or are hydrogen radicals, with the proviso that the average molecule contains at least 1.8 hydroxy-functional R2 radicals, a has a value of from 1 to 1000 and b has a value of from 0 to 10, with, relative to hydroxyl group, 0.4 to 0.9 molar amounts of (meth)acrylic acid and up to 0.6 molar amounts of a monocarboxylic acid having 2 to 10 carbon atoms, which is free from double bonds capable of polymerisation, on condition that the sum of the molar amounts of the acids must not exceed 1.0, under conventional esterification conditions.

(Dwg.0/0)

Abstract (Equivalent): US 4963438 A

Prod'n. of an adhesive coating on a substrate comprises applying a curable organopolysiloxane modified with (meth)acrylate ester gps. on the surface of the substrate, and curing the modified organopolysiloxane by the action of polymerising high-energy radiation. The improvement comprises that the curable organopolysiloxane is the reaction prod. obtd., under esterification conditions, of (A) and (B). (A) is a polysiloxane of the general average formula (I). R1 = same or different 1-4C low mol. wt. alkyl gps. or phenyl gps. R2 = (a), (b) or (c). (a) = hydroxy-functional gps. of formula $-\text{CH}_2(\text{CR}_3)_n-(\text{OCH}_2\text{CHR}_4)_m-\text{OH}$, $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3-\text{OH}$ and gps. of the formula (II), where R3 = same or different H or 1-4C alkyl gp. R4 = independent H or 1-10C alkyl gp. $n = 0$ to 10; $m = 0$ to 40. (b) are unsubstd. and substd. 2-20C alkyl gps. and H gps. (c) = R1 gps. (B) is, based on hydroxyl gps., 0.4 to 0.9 mol. amts. of (meth)acrylic acid and up to 0.6 molar amts. of a monocarboxylic acid, which is free of double bonds capable of polymerising, the sum of the molar amts. of the acids being not greater than 1.0.

USE/ADVANTAGE - Such adhesive coatings are used for packaging foods or technical prods. such as bitumen. (11pp)

Derwent Class: A26; G02; P73

International Patent Class (Main): C09D-183/07

International Patent Class (Additional): B32B-009/04; C08F-299/08;

C08G-077/32; C08G-077/38; C08L-083/07; C09D-003/82; C09D-143/04

? LOGOFF

19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

12 Patentschrift
11 DE 38 10 140 C 1

21 Aktenzeichen: P 38 10 140.8-44
22 Anmeldetag: 25. 3. 88
43 Offenlegungstag: —
45 Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 5. 10. 89

51 Int. Cl. 4:
C 08 G 77/32

// C 08 J 3/28
(C 08 J 3/24,
C 08 L 83:07) B 05 D 5/1
0, B 65 C 9/20,
B 65 D 65/42

Patenteigentum

DE 38 10 140 C 1

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

73 Patentinhaber:

Th. Goldschmidt AG, 4300 Essen, DE

72 Erfinder:

Weitemeyer, Christian, Dr., 4300 Essen, DE;
Wewers, Dietmar, Dipl.-Chem. Dr., 4250 Bottrop, DE;
Jachmann, Jürgen, 4690 Herne, DE

56 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht gezogene Druckschriften:

DE-PS 34 26 087
DE-PS 29 48 708
DE-AS 23 35 118
DE-OS 33 09 631
DE-OS 30 44 237
DE-OS 30 03 300
US 45 68 566
EP 1 69 592
EP 1 59 683
EP 1 52 179

54 Verwendung von Polysiloxanen mit über SiC-Gruppen gebundenen (Meth)-acrylsäureestergruppen als strahlenhärtbare Beschichtungsmittel für flächige Träger

Neue Polysiloxane mit über SiC-Gruppen gebundenen (Meth)acrylsäureestergruppen und deren Verwendung als strahlenhärtbare abhäsive Beschichtungsmittel. Die modifizierten Polysiloxane haften gut auf dem jeweils zu beschichtenden Träger, lassen sich mit hoher Geschwindigkeit auf dem Träger aushärten, wobei die ausgehärtete Beschichtung gute chemische und physikalische Beständigkeit sowie hohe Flexibilität aufweist. Die abhäsiven Eigenschaften lassen sich dem chemischen Charakter des Klebstoffes anpassen, so daß der gewünschte Grad der Abhäsivität eingestellt werden kann.

DE 38 10 140 C 1

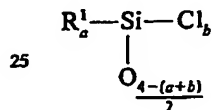
Beschreibung

Die Erfindung betrifft die Verwendung neuer Polysiloxane mit über SiC-Gruppen gebundenen (Meth)acrylsäureestergruppen als strahlenhärtbare abhäsive Beschichtungsmittel für flächige Träger.

5 Abhäsive Beschichtungsmassen werden in größerem Umfang zur Beschichtung insbesondere von flächigen Materialien verwendet, um die Adhäsionsneigung von adhärierenden Produkten gegenüber diesen Oberflächen zu verringern. Abhäsive Beschichtungsmassen werden beispielsweise zur Beschichtung von Papieren oder Folien verwendet, welche als Träger für selbstklebende Etiketten dienen sollen. Die mit einem Haftkleber versehenen Etiketten haften auf der beschichteten Oberfläche noch in genügendem Maße, um die Handhabung
10 der die Klebeetiketten aufweisenden Trägerfolien zu ermöglichen. Die Etiketten müssen jedoch von der beschichteten Trägerfolie abziehbar sein, ohne daß ihre Klebkraft für die spätere Verwendung wesentlich beeinträchtigt wird. Weitere Anwendungsmöglichkeiten für abhäsive Beschichtungsmassen sind Verpackungspapiere, die insbesondere zur Verpackung von klebrigen Gütern dienen. Derartige abhäsive Papiere oder Folien werden beispielsweise zum Verpacken von Lebensmitteln oder zum Verpacken technischer Produkte, wie z. B.
15 Bitumen, verwendet.

Als abhäsive Beschichtungsmassen haben sich vernetzbare Organopolysiloxane, insbesondere mit Acrylestergruppen modifizierte strahlenhärtbare Organopolysiloxane erwiesen.

So ist aus der DE-PS 29 48 708 ein Verfahren zur Herstellung von mit Pentaerythrittriacrylsäure- oder Pentaerythrittrimethacrylsäureestern modifizierten Organopolysiloxanen aus Organochlorpolysiloxanen, gegebenenfalls unter Zusatz von HCl-bindenden Neutralisationsmitteln bekannt, bei dem man Organopolysiloxane
20 der Formel



(R¹ = Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Vinyl und/oder Phenyl, mit der Maßgabe, daß mindestens 90 Mol-%
30 der Gruppen R¹ Methyl sind; a = Wert von 1,8 bis 22; b = Wert von 0,004 bis 0,5) zunächst mit, bezogen auf SiCl-Gruppen, mindestens 2molaren Mengen eines Dialkylamins, dessen Alkylgruppen jeweils 3 bis 5 C-Atome aufweisen, und wobei die dem Stickstoff benachbarten C-Atome höchstens jeweils ein Wasserstoffatom tragen, umgesetzt und das Umsetzungsprodukt mit mindestens äquimolaren Mengen Pentaerythrittriacylat oder Pentaerythrittrimethacrylat reagieren läßt und dann das Verfahrensprodukt von in diesem suspendierten festen
35 Bestandteilen in an sich bekannter Weise abtrennt.

Eine nach diesem Verfahren hergestellte Beschichtungsmasse zeigt bereits gute abhäsive Eigenschaften, wobei in Kontakt mit der Beschichtungsmasse stehende Klebeblätter ihre Klebkraft gegenüber unbehandelten Substraten weitgehend behalten. Es hat sich jedoch gezeigt, daß die Eigenschaft der Abhäsivität immer im Zusammenhang mit dem chemischen Aufbau und der Struktur des Klebstoffes zu sehen ist, gegenüber dem das
40 Beschichtungsmittel abhäsive Eigenschaften aufweisen soll. Das in der DE-PS 29 48 708 beschriebene abhäsive Beschichtungsmittel konnte deshalb nicht in allen Fällen befriedigende Ergebnisse liefern, da es in seinen Eigenschaften den verschiedenen Klebstoffen nicht angepaßt werden konnte.

Verbesserte Eigenschaften weisen bereits (meth)acrylsäureestermodifizierte Organopolysiloxangemische auf, welche dadurch gekennzeichnet sind, daß sie aus einem äquilibrierten Organopolysiloxan mit im Mittel > 25 bis
45 < 200 Si-Atomen, aus 2 bis 30 Gew.-% Organopolysiloxanen mit im Mittel 2 bis 25 Si-Atomen und aus 2 bis 30 Gew.-% Organopolysiloxanen mit im Mittel 200 bis 2000 Si-Atomen bestehen. Den in diesem ternären Gemisch enthaltenen Organopolysiloxanen kommen dabei unterschiedliche Aufgaben zu. Die niedrigmolekulare Fraktion hat im wesentlichen die Aufgabe der Adhäsion der Beschichtungsmasse auf dem Substrat zu erfüllen. Die hochmolekulare Fraktion dient vorwiegend der Erlangung der gewünschten Abhäsivität der Beschichtungsmasse. Die mittlere Fraktion ist die härtbare Matrix, welche insbesondere für die physikalischen Eigenschaften der Beschichtungsmasse verantwortlich ist. Es ist dem Fachmann verständlich, daß dies nur eine vereinfachende Beschreibung der Eigenschaften und Aufgaben der drei verschiedenen Fraktionen ist, da die komplexen Eigenschaften, die ein abhäsives Beschichtungsmittel aufweisen muß, nur im Zusammenwirken der drei Komponenten erhalten werden können. Mit dem modifizierten Organopolysiloxangemisch gemäß DE-PS 34 26 087 ist es
55 möglich geworden, einerseits die abhäsiven Eigenschaften des Gemisches gegenüber klebenden Oberflächen und andererseits die adhäsiven Eigenschaften gegenüber dem Substrat, auf welchem das Beschichtungsmittel aufgebracht und auf dem es ausgehärtet wird, zu verbessern. Jedoch zeigt sich auch bei diesen Beschichtungsmassen, daß sie in ihren Eigenschaften den verschiedenen Klebstoffen noch nicht genügend angepaßt werden können.

60 In der EP-OS 01 59 683 werden elektronenstrahlhärtbare, flüssige Beschichtungsmittel beschrieben. Diese sollen enthalten:

1. 60 bis 95 Teile eines Organopolysiloxans mit mehr als etwa 25 Siloxangruppen pro Molekül und 2 bis 10 Teile umgesetzter Carbinolgruppen pro Molekül, wobei die restlichen am Silicium befindlichen Substituenten Kohlenwasserstoffgruppen mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen sind; dabei werden unter dem Begriff der umgesetzten Carbinolgruppen Ester der Acrylsäure, Methacrylsäure oder Gemische oder Ether eines Hydroxyalkylesters dieser Säuren, wobei die Alkylgruppe 2 bis 4 Kohlenstoffatome enthält, verstanden; nichtumgesetzte Carbinolgruppen sollen im wesentlichen nicht mehr vorhanden sein, so daß die Hydroxylzahl < 10 ist;
65 2. 3 bis 25 Teile eines Polyesters eines mehrwertigen Alkohols mit Acrylsäure, Methacrylsäure oder Gemi-

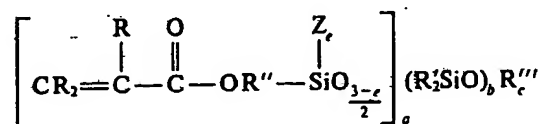
schen hiervon, wobei der mehrwertige Alkohol 2 bis 4 Hydroxylgruppen pro Molekül und ein Molekulargewicht von < 1200 aufweisen soll;

3. 1 bis 10 Teile Acrylsäure, Methacrylsäure oder Mischungen dieser Säuren.

Die zusätzliche Verwendung des (Meth)acrylsäureesters eines Polyalkohols erhöht zwar die Geschwindigkeit der Aushärtung, wirkt sich aber nachteilig auf die Flexibilität und Abhäsivität des Beschichtungsmittels infolge Erhöhung des organischen Anteils aus. Ein zusätzlicher Nachteil besteht im Gehalt an freier Acrylsäure oder Methacrylsäure. Dieser Gehalt führt zu einer Geruchsbelästigung und erschwert die Verarbeitung beim Auftragen auf das zu beschichtende Material.

Organopolysiloxane mit Acrylsäureestergruppen sind aufgrund ihrer Strahlenhärte für eine Reihe weiterer Anwendungsmöglichkeiten beschrieben. Mit Acrylsäureestergruppen modifizierte Organopolysiloxane werden als Überzugslacke zum Ein- und Umgießen elektrischer und elektronischer Bauteile sowie zur Herstellung geformter Gegenstände verwendet. Zu dem möglichen strukturellen Aufbau derartiger acrylsäureestergruppenmodifizierter Polysiloxane werden die folgenden Offenlegungs-, Auslege- und Patentschriften genannt:

Die DE-AS 23 35 118 betrifft gegebenenfalls substituierte Acrylatgruppen enthaltende Organopolysiloxane der allgemeinen Formel

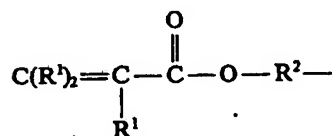


(R = Wasserstoff oder einwertige Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 12 C-Atomen; R' = einwertige, gegebenenfalls halogenierte Kohlenwasserstoffreste oder Cyanalkylreste mit 1 bis 8 C-Atomen; R'' = zweiwertige Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 18 C-Atomen oder C—O—C-Bindungen enthaltende zweiwertige Kohlenwasserstoffreste; R''' = R''''O_{0,5} oder R₃'SiO_{0,5}; Z = OR''', R'''' oder OSiR₃'; R'''' = Alkylrest mit 1 bis 12 C-Atomen; a und b jeweils Zahlen von 1 bis 20 000; c = Zahl von 0 bis 3; e = Zahl von 0 bis 2; mindestens einer der Reste Z = OR''', wenn c = 0). Die Siloxanpolymeren können als Zwischenprodukte bei der Herstellung von Copolymeren eingesetzt werden, die Organopolysiloxansegmente enthalten und die als Beschichtungsmassen Verwendung finden. Außerdem können diese acrylatfunktionellen Siloxanpolymeren als Schlichtemittel und als Schutzüberzugsmassen für Papier und Gewebe dienen. Diese Produkte sind jedoch zur Herstellung abhäsiver Beschichtungsmittel ungeeignet. Die linearen diacrylatmodifizierten Polysiloxane gemäß DE-AS 23 35 118 weisen zudem definitionsgemäß Alkoxygruppen auf, die hydrolytisch abgespalten werden können und zur weiteren Vernetzung der Polysiloxane unter Verschlechterung der für eine Beschichtungsmasse wichtigen elastischen Eigenschaften führen.

Aus der DE-OS 30 44 237 sind Polysiloxane mit seitenständigen Acrylsäureestergruppen bekannt, welche durch Umsetzung von epoxyfunktionellen Siloxanen bestimmter Struktur mit Acrylsäure hergestellt werden können. Die erhaltenen Produkte sind strahlungshärtbar. Sie können als niedrigviskose Lacke zur Aufbringung über übliche Drucktinten auf Ölbasis verwendet werden. Die Produkte sind als abhäsive Beschichtungsmassen nur mit erheblichen Einschränkungen brauchbar, da jeder Acrylsäureestergruppe eine Hydroxylgruppe gegenübersteht.

In der US-PS 45 68 566 sind härtbare Siliconzubereitungen beschrieben. Diese bestehen aus

- 75 bis 100 Mol-% chemisch gebundenen Siloxyeinheiten der Formel R₃SiO_{0,5}, RSiO_{1,5} und SiO₂ sowie
- 0 bis 25 Mol-% R₂SiO-Einheiten, wobei eine Anzahl der Einheiten R die Formel



aufweisen, wobei R¹ ein Wasserstoff- oder ein Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen und R² ein zweiwertiger Kohlenwasserstoffrest oder ein Oxyalkylenrest ist. Diese härtbaren Zubereitungen werden insbesondere zum Überziehen elektronischer Bauteile und als Beschichtungsmaterial für Lichtleitfasern verwendet. Aufgrund des zu geringen Gehaltes an R₂SiO-Einheiten sind sie als abhäsive Beschichtungsmittel für flächige Träger nicht geeignet.

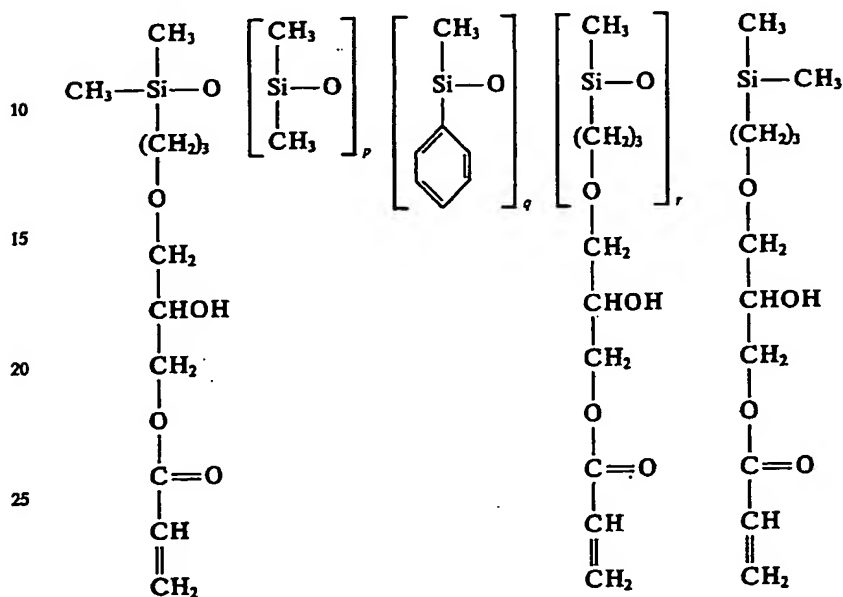
Gegenstand der EP-OS 01 52 179 ist eine zu einem Elastomer härtbare Siliconzubereitung. Diese besteht aus

- einem Siliconharz mit linearem Aufbau und im Mittel wenigstens 150 Siloxaneinheiten sowie endständig gebundenen Acrylsäuregruppen, wobei die dazwischen befindliche Region frei von Acrylsäuregruppen sein soll,
- wenigstens 10% feinteiliger Kieselsäure und c) einem Photoinitiator. Diese Materialien sollen als Klebmittel und als Vergußmassen verwendet werden.

Schließlich ist auf die EP-OS 01 69 592 zu verweisen. Diese EP-OS betrifft eine optische Glasfaser mit einer Kunststoffbedeckung, mit einer Glasfaser und einer umhüllenden Schicht aus einem Kunstgummi mit einer Brechzahl, die höher als die der äußeren Schicht der Glasfaser ist, wobei das Kunstgummi aus einer härtbaren Kunststoffzusammensetzung gebildet ist, die ein Copolymer aufweist, das als monomere Einheiten Dimethylsilo-

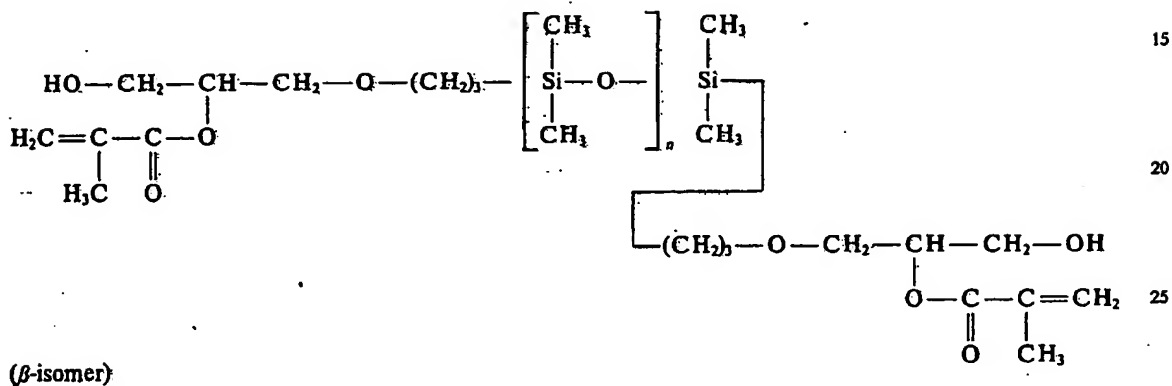
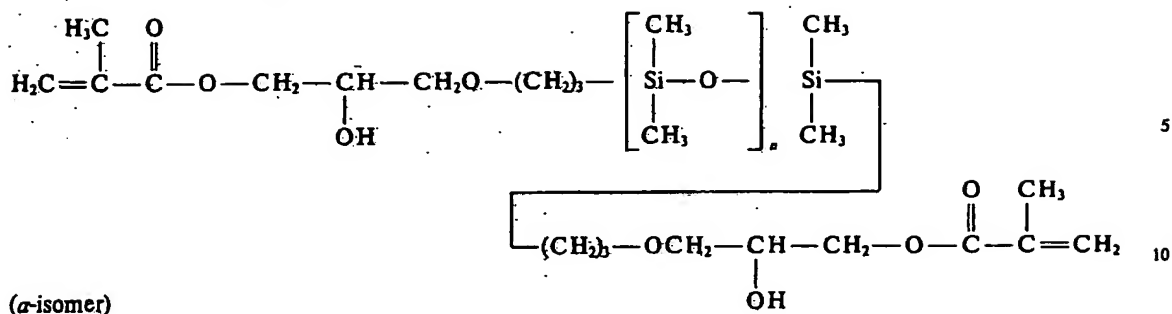
xan und mindestens ein Siloxan aus der Gruppe enthält, die durch Methyl-phenylsiloxan und Diphenylsiloxan gebildet ist, wobei das Siloxanocopolymer mindestens zwei Acrylatestergruppen je Molekül aufweist, mit dem Kennzeichen, daß die härtbare Kunststoffzusammensetzung außerdem ein Polyurethanacrylat mit einem mittleren Molekulargewicht über 3000 aufweist. Das im Patentanspruch genannte Polysiloxan kann dabei folgende Formel haben

5 Formel haben



30 Wesentliche Bedingung ist, daß diese Polysiloxane an Silicium gebundene Phenylgruppen aufweisen. Der Gehalt an Phenylgruppen ist notwendig, um den Brechungsindex der Beschichtungsmasse an den des Glases der Lichtleitfaser anzugleichen. Von der Verwendung dieser Siloxane in Kombination mit einem Polyurethanacrylat zur Beschichtung optischer Glasfasern kann nicht auf die mögliche Verwendbarkeit derartiger Verbindungen als
35 abhässive Beschichtungsmassen geschlossen werden.

In der Zeitschrift "Makromolekulare Chemie" (Rapid Communication), 7 (1986), 703 bis 707, wird die Synthese linearer Methylpolysiloxane mit endständigen Methacrylsäureestergruppen beschrieben. Dabei wird zunächst an α,ω -Wasserstoffdimethylpolysiloxan Allylpropylether in Gegenwart von Chloroplatinsäure addiert. Das entstandene Diperoxid wird anschließend mit Methacrylsäure in Gegenwart von Chromdiisopropylsaclyat zu den gewünschten Methacrylsäureestern umgesetzt. Diese Ester können in zwei isomeren Formen vorliegen:



Soweit nach den Verfahren des Standes der Technik von epoxyfunktionellen Siloxanen ausgehend (Meth)acrylsäureester hergestellt werden, erfolgt die Umsetzung der Epoxygruppen mit (Meth)acrylsäure. Dabei entstehen durch Öffnung des Epoxydringes (Meth)acrylsäuremonoester mit einer vicinalen Hydroxylgruppe.

Die DE-OS 30.03 300 betrifft hydrophile Siliciumverbindungen und deren Verwendung für die Herstellung von Kontaktlinsen. Dabei liegt dieser OS die Aufgabe zugrunde, Siliciumverbindungen aufzufinden, welche verbesserte Sauerstoffpermeabilität mit verbesserter Hydrophilie kombinieren. Sie sollen eine verbesserte Oberflächenbenetzbarkeit und eine Absorptionsfähigkeit von ca. 5 Gew.-% Wasser aufweisen.

Eine ähnliche Aufgabenstellung liegt der DE-OS 33.09 631 zugrunde. Auch entsprechend dieser DE-OS soll ein siliconhaltiges Kontaktlinsenmaterial gefunden werden, aus dem sich Kontaktlinsen herstellen lassen, die eine hohe Polarität aufweisen. Sie sollen leicht benetzbar sein, hohe Sauerstoffpermeabilität haben und auf dem Auge keine Anhäufung von Proteinmasse verursachen. Dabei ist eine hohe Dimensionsstabilität der Kontaktlinsen von besonderem Interesse.

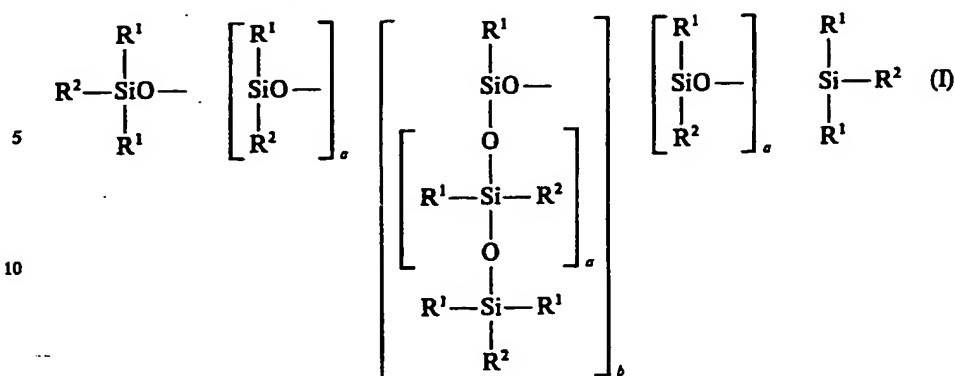
Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, abhäsive Beschichtungsmassen auf der Grundlage (meth)acrylsäureestermodifizierter Organopolysiloxane aufzufinden, die gegenüber den aus dem Stand der Technik bekannten Beschichtungsmassen verbesserte Eigenschaften aufweisen.

Der Erfindung liegt insbesondere die Aufgabe zugrunde, Beschichtungsmassen aufzufinden, welche unterschiedlichen adhärierenden Produkten (Klebstoffen) angepaßt werden können.

Die gesuchten mit (Meth)acrylsäureestergruppen modifizierten Organopolysiloxane sollen dabei insbesondere folgende Eigenschaftskombination aufweisen:

1. befriedigende Haftung auf dem jeweils zu beschichtenden Träger,
2. hohe Aushärtungsgeschwindigkeit auf dem Träger,
3. chemische und physikalische Beständigkeit der ausgehärteten Beschichtung,
4. hohe Flexibilität der ausgehärteten Beschichtung,
5. abhäsive Eigenschaften gegenüber klebenden Produkten, Anpaßbarkeit der abhäsiven Beschichtung an den chemischen Charakter des Klebstoffes,
6. Einstellbarkeit des gewünschten Grades der Abhäsivität.

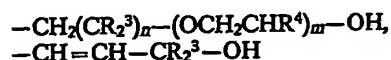
Diese Eigenschaftskombination findet man bei der Verwendung von Polysiloxanen, welche über SiC-Gruppen gebundene (Meth)acrylsäureestergruppen aufweisen und erhältlich sind durch Umsetzung von Polysiloxanen der allgemeinen Formel



wobei

die Reste R^1 gleich oder verschieden sind und jeweils niedere Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Phenylreste bedeuten,

die Reste R^2 zu einem Teil die Bedeutung der Reste R^1 haben können und die übrigen Reste R^2 zu 70 bis 100% hydroxyfunktionelle Reste der Formel



und/oder Reste der Formel



wobei die Reste

R^3 gleich oder verschieden sind und jeweils einen H- oder Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen bedeuten,

R^4 gleich oder verschieden sind und jeweils einen H- oder Alkylrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen bedeuten, und die Indices

$n = 0$ bis 10 und

$m = 0$ bis 40 sind und

30 bis 0% gegebenenfalls substituierte Alkylreste mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen und/oder Wasserstoffreste sind,

mit der Maßgabe, daß im mittleren Molekül mindestens 1,8 hydroxyfunktionelle R^2 -Reste enthalten sind,

a einen Wert von 1 bis 1000 und

b einen Wert von 0 bis 10 hat,

mit, bezogen auf Hydroxylgruppen, 0,4- bis 0,9molaren Mengen (Meth)acrylsäure und bis zu 0,6molaren Mengen einer Monocarbonsäure, welche frei von zur Polymerisation befähigten Doppelbindungen ist, wobei die Summe der molaren Mengen Säuren 1,0 nicht überschreiten darf, unter üblichen Veresterungsbedingungen, als strahlenhärtbare abhäsive Beschichtungsmittel.

Die allgemeine Formel I ist die durchschnittliche (mittlere) Formel der für die Umsetzung benötigten hydroxyfunktionellen Organopolysiloxane. Die einzelnen Baueinheiten befinden sich innerhalb des Polymerengemisches in statistischer Verteilung.

Die Summe der funktionellen $[\text{R}^1, \text{R}^2\text{SiO-}]$ -Einheiten beträgt $2a + b \cdot a$. Die Anzahl der trifunktionellen $[\text{R}^1\text{SiO}_{3/2-}]$ -Einheiten wird durch den Index b angegeben. a hat einen Wert von 1 bis 1000, vorzugsweise einen Wert von 5 bis 200. b hat einen Wert von 0 bis 10, vorzugsweise von 0 bis 2. Ist $b = 0$, liegen die hydroxyfunktionellen Organopolysiloxane mit kettenförmiger, linearer Struktur vor. Die durch die Indices a und b definierte Struktur der hydroxyfunktionellen Organopolysiloxane bleibt auch nach der Umsetzung mit der (Meth)acrylsäure und der anderen Monocarbonsäure erhalten.

R^1 kann innerhalb des polymeren Moleküls gleich oder verschieden sein und die Bedeutung eines niederen Alkylrestes mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder eines Phenylrestes haben. Die Alkylreste können geradkettig oder verzweigt vorliegen. Vorzugsweise sind mindestens 90% der Reste R^1 Methylreste.

Die Reste R^2 können zu einem Teil die Bedeutung der Reste R^1 haben. Die übrigen Reste R^2 sind zu 70 bis 100% hydroxyfunktionelle Reste der Formel $-\text{CH}_2(\text{CR}_2^3)_n-(\text{OCH}_2\text{CHR}^4)_m-\text{OH}$ und/oder der Formel



und zu 30 bis 0% gegebenenfalls substituierte Alkylreste mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen und/oder Wasserstoffreste.

In diesen Resten ist R^3 jeweils gleich oder verschieden und bedeutet einen Wasserstoff- oder einen Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, wobei der Alkylrest vorzugsweise ein Methylrest ist.

R^4 ist jeweils gleich oder verschieden und bedeutet einen Wasserstoff- oder Alkylrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, wobei geradkettige Alkylreste bevorzugt sind.

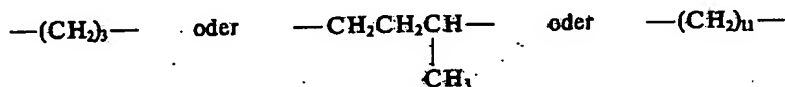
n hat einen Wert von 0 bis 10, wobei jedoch aus Gründen der Zugänglichkeit ein Wert von 2 bis 10 bevorzugt ist.

m hat einen Wert von 0 bis 40, jedoch ist m vorzugsweise gleich Null.

Setzt man die Bedeutung der Reste R^3 und R^4 bzw. die Werte der Indices in die Gruppe $-\text{CH}_2(\text{CR}_2^3)_n-(\text{OCH}_2\text{CHR}^4)_m-\text{OH}$ bzw.



ein, ergibt sich, daß der Teil $-\text{CH}_2(\text{CR}_2^3)_n-$ bzw. der Norbornylrest die Bedeutung eines Brückengliedes hat, über welches die hydroxyfunktionelle Gruppe mit einem Siliciumatom des Siloxangerüsts verbunden ist. Vorzugsweise hat der Brückenanteil $-\text{CH}_2(\text{CR}_2^3)_n-$ die Bedeutung



Der Anteil des Restes R^2 zwischen dem Brückenglied und der endständigen OH-Gruppen mit der Formel $-(\text{OCH}_2\text{CHR}^4)_m$ hat die Bedeutung eines Ether- oder Polyetherrestes. Dieser Rest kann entfallen ($m = 0$).

Vorzugsweise ist R^4 ein Wasserstoffrest oder ein Methylrest. R^4 kann jedoch auch die Bedeutung eines langkettigen Alkylrestes mit bis zu 10 Kohlenstoffatomen haben. Der Alkylrest ist vorzugsweise unverzweigt.

Bevorzugte hydroxyfunktionelle Reste R^2 sind $-\text{CH}_2\text{OH}$, $-(\text{CH}_2)_3\text{OH}$, $-(\text{CH}_2)_4\text{OH}$, $-(\text{CH}_2)_{11}\text{OH}$, $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OH}$, $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{HOH}$ und $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH}$.

Bis zu 30% der Reste R^2 können Alkylreste mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen oder Wasserstoffreste sein. Die Alkylreste können gegebenenfalls mit Halogen- oder Phenylresten substituiert sein. Beispiele geeigneter und bevorzugter Alkylreste R^2 sind Ethyl-, Propyl-, n-Butyl-, i-Butyl-, Hexyl-, Octyl-, Dodecyl-, Octadecyl-, 2-Phenylpropyl-, 3-Chlorpropylreste.

Bei der Auswahl der verschiedenen Bedeutungen für den Rest R^2 ist die Bedingung ist beachten, daß im mittleren (durchschnittlichen) Molekül mindestens 1,8 Reste R^2 hydroxyfunktionelle Reste sind. Dabei ist der Wert 1,8 als mathematischer Durchschnittswert eines Polymerengemisches zu verstehen.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Organopolysiloxane sind nun dadurch erhältlich, daß man die hydroxyfunktionellen Organopolysiloxane der allgemeinen Formel I mit (Meth)acrylsäure und gegebenenfalls zusätzlich einer weiteren Monocarbonsäure, welche frei von zur Polymerisation befähigten Doppelbindungen ist, umsetzt. (Meth)acrylsäure soll dabei bedeuten, daß Acrylsäure oder Methacrylsäure oder ein Gemisch beider Säuren eingesetzt wird.

Erfindungswesentlich ist dabei die Maßgabe, daß, bezogen auf Hydroxylgruppen, 0,4- bis 0,9molare Mengen (Meth)acrylsäure und bis zu 0,6molare Mengen der weiteren Monocarbonsäure, welche frei von zur Polymerisation befähigten Doppelbindungen ist, umgesetzt worden sind. Die gesamte molare Menge der Säuren darf jedoch, bezogen auf Hydroxylgruppen, 1,0 nicht überschreiten.

Bevorzugt sind solche erfindungsgemäß zu verwendenden Polysiloxane, bei denen alle Hydroxylgruppen des Polysiloxans verestert sind.

Als Monocarbonsäuren, welche frei von zur Polymerisation befähigten Doppelbindungen sind, kommen Alkylcarbonsäuren und Benzoesäure in Frage. Als Alkylcarbonsäuren sind solche mit 2 bis 11 Kohlenstoffatomen bevorzugt. Beispiele solcher Monocarbonsäuren sind Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Valeriansäure, Pivalinsäure, 2,2-Dimethylbuttersäure, 2,2-Dimethylvaleriansäure, Acetessigsäure, Isooctancarbonsäure, Isodecancarbonsäure, Sorbinsäure und Undecylensäure.

Eine besonders bevorzugte Monocarbonsäure ist die Essigsäure.

Bei den erfindungsgemäß zu verwendenden Organopolysiloxanen liegen 40 bis 90 Mol-% der hydroxyfunktionellen Reste R^2 in Form ihrer (Meth)acrylsäureester vor. Bis zu 60 Mol-% der hydroxyfunktionellen Reste R^2 können in Form der Monocarbonsäureester frei von zur Polymerisation befähigten Doppelbindungen vorliegen. Je nach Anteil der zur Veresterung eingesetzten Monocarbonsäure, können außerdem die hydroxyfunktionellen Reste R^2 unverändert vorliegen. Das Verhältnis der von den Resten R^2 abgeleiteten Gruppen mit (Meth)acrylsäureestergruppen und Monocarbonsäureestergruppen und der unveränderten hydroxyfunktionellen Reste R^2 ergibt sich durch die Art und Menge des zur Veresterung verwendeten (Meth)acrylsäure/Monocarbonsäuregemisches.

Hierdurch hat es der Fachmann in der Hand, die Eigenschaften der erfindungsgemäß zu verwendenden Organopolysiloxane in der gewünschten Weise einzustellen:

1. Die Abhängigkeit der erfindungsgemäß zu verwendenden Organopolysiloxane nach ihrer Aushärtung steigt

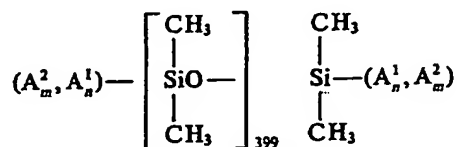
mit der Anzahl der (Meth)acrylsäureestergruppen im Polymerenmolekül. Mit der höheren Vernetzungsdichte steigt die Glasatemperatur der ausgehärteten Beschichtung, die Flexibilität der Beschichtung nimmt ab. Gleichzeitig erhöht sich die chemische und physikalische Beständigkeit der ausgehärteten Beschichtung.

2. Mit steigendem Anteil an Monocarbonsäureestergruppen, welche frei von zur Polymerisation befähigten Doppelbindungen sind, verringert sich die Abhäsivität und verbessert sich die Haftung am Träger. Diese Verringerung der Abhäsivität wird zusätzlich durch gegebenenfalls noch vorhandene Hydroxylgruppen nicht umgesetzt, hydroxyfunktioneller Gruppen R^2 verstärkt. Hierdurch kann auch die abhäsive Beschichtung an den chemischen Charakter des Klebstoffes angepaßt werden.

- Die erfindungsgemäß zu verwendenden Organopolysiloxane sind deshalb in besonderer Weise geeignet, auf den jeweiligen anwendungstechnischen Verwendungszweck eingestellt und angepaßt zu werden.

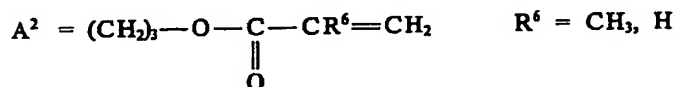
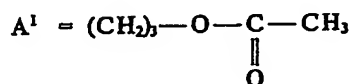
Im folgenden sind Beispiele erfindungsgemäß zu verwendender Polysiloxane mit über SiC-Gruppen gebundenen (Meth)acrylsäureestergruppen und gegebenenfalls Monocarbonsäureestergruppen wiedergegeben.

Verbindung 1

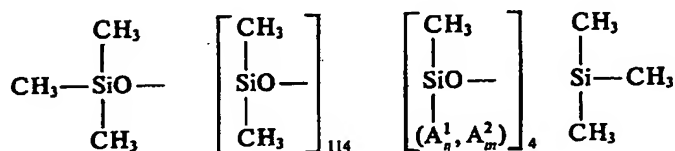


$$m = 0,8,$$

$$n = 0,2,$$

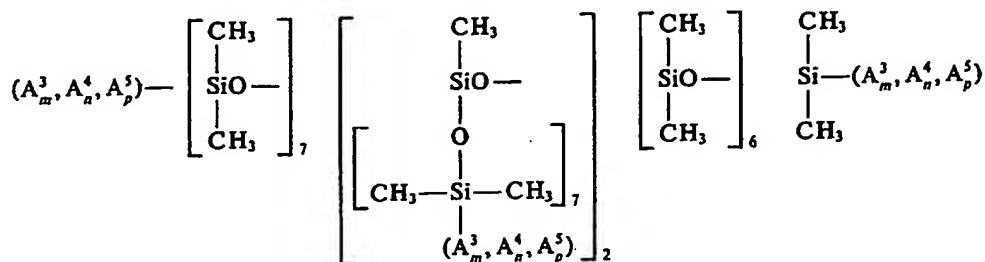


Verbindung 2



A^1, A^2, n und m wie in Verbindung 1 definiert.

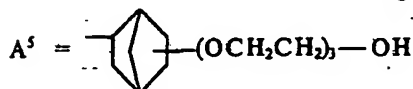
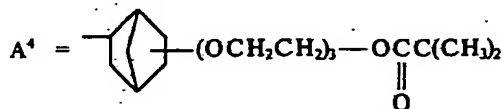
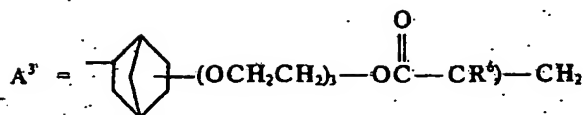
Verbindung 3



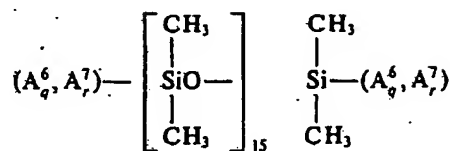
$$m = 0,8,$$

$$n = 0,1$$

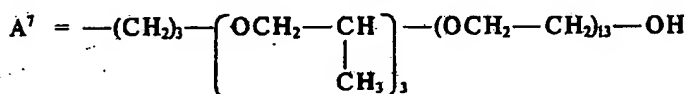
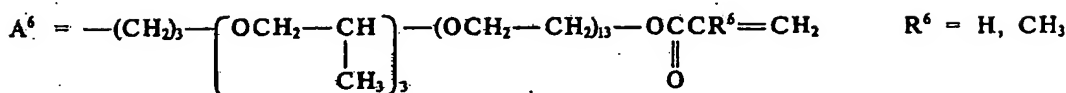
$$p = 0,1,$$



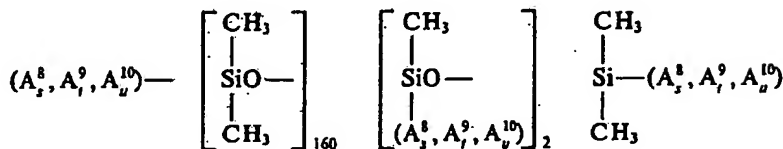
Verbindung 4



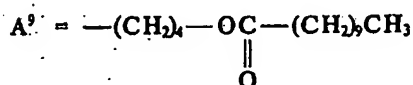
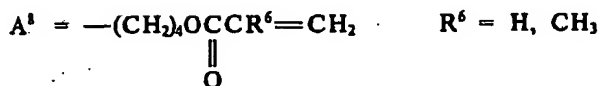
$$q = 0,9, \\ r = 0,1,$$



Verbindung 5



$$s = 0,7, \\ t = 0,1, \\ u = 0,2,$$



Die Herstellung der erfindungsgemäß zu verwendenden Organopolysiloxane erfolgt in aus dem Stand der Technik bekannter Weise. So kann man beispielsweise zur Herstellung der hydroxyfunktionellen Organopolysiloxane der Formel I Wasserstoffpolysiloxane einsetzen, bei denen R¹ die Bedeutung eines Wasserstoffrestes hat. An diese Wasserstoffsiloxane werden Reste R^{2*} angelagert, wobei die Reste R^{2*} den Resten R² entsprechen, jedoch an dem zur Verknüpfung mit dem Si-Atom bestimmten Ende eine olefinische Doppelbindung aufweist.

Bei dieser Umsetzung können SiH-Gruppen nicht umgesetzt im Produkt verbleiben, so daß die erfindungsgemäßen Polysiloxane geringe Mengen Wasserstoffreste als R²-Gruppen enthalten können.

Die Hydroxylgruppen der hydroxyfunktionellen Polysiloxane der Formel I werden mit der (Meth)acrylsäure und der weiteren Monocarbonsäure in an sich bekannter Weise verestert. Darunter ist zu verstehen, daß die Veresterung vorzugsweise bei Temperaturen von 80 bis 150°C, gegebenenfalls in Gegenwart eines Lösungsmittels, durchgeführt wird. Das Lösungsmittel sollte dabei zweckmäßig mit dem bei der Veresterung freigesetzten Wasser ein Azeotrop bilden. Es empfiehlt sich, dem Reaktionsgemisch Veresterungskatalysatoren, wie z. B. Schwefelsäure, Sulfonsäure oder Metallsalze, zuzusetzen.

Gegebenenfalls kann man bei der Veresterung zur Vermeidung einer vorzeitigen Polymerisation an sich bekannte Polymerisationsinhibitoren, wie z. B. Hydrochinon, in wirksamen Mengen zusetzen.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Produkte können als solche direkt verwendet werden. Es ist lediglich im Falle der UV-Härtung notwendig, den modifizierten Polysiloxanen einen Radikalstarter zuzusetzen. Die Zugabe erfolgt z. B. in Mengen von 2 bis 5 Gew.-%, bezogen auf Siloxan.

Die Wahl des Radikalstarters sollte sich am Wellenlängenspektrum der zur Aushärtung verwendeten Strahlenquelle orientieren. Derartige Radikalstarter sind bekannt. Beispiele solcher Radikalstarter sind Benzophenon, dessen Oxime oder Benzoinether.

Es ist möglich, die so erhaltenen Beschichtungsmassen in an sich bekannter Weise noch durch Zusatz weiterer Produkte zu modifizieren.

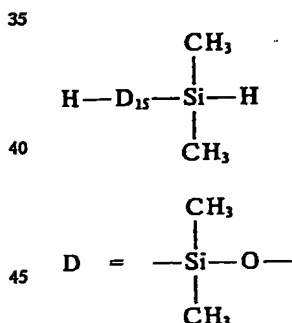
Derartige bekannte Modifizierungsmittel sind Siloxane mit Gruppen, welche bei der Aushärtung der Beschichtungsmasse in diese chemisch eingebaut werden. Besonders geeignete Modifizierungsmittel sind Siloxane mit an Si-Atome gebundenen Wasserstoffatomen. Diese können u. a. eine Erniedrigung der Viskosität der Beschichtungsmasse bewirken, wodurch ihre Auftragbarkeit auf flächige Träger verbessert wird.

Es ist ferner möglich, den Beschichtungsmitteln Zusatzmittel zuzugeben, die als inerte Substanzen von der Beschichtungsmasse bei der Erhärtung umschlossen werden. Beispiele solcher in der Beschichtungsmasse verteilten Substanzen sind hochdisperse Kieselsäure oder Polymerisate aus Fluorkohlenwasserstoffen.

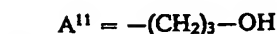
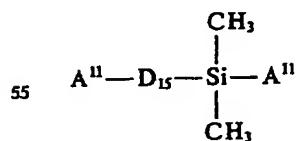
In den folgenden Beispielen werden die Herstellung erfindungsgemäß zu verwendender mit (Meth)acrylsäureestergruppen modifizierter Polysiloxane sowie deren anwendungstechnische Eigenschaften beschrieben.

Beispiel 1

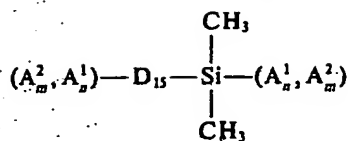
Zu 116 g (2 Mol) Allylalkohol, 200 g Toluol und 40 ml einer Lösung von 4 mg H₂PtCl₆ · 6 H₂O in 3 ml Glykoldimethylether in einem 4-l-Dreihalskolben werden bei 100°C 1170 g (1 Mol) eines SiH-Gruppen enthaltenden Polydimethylsiloxans der durchschnittlichen Formel



zugetropt. Nach 8 h bei 100°C werden zu dem so erhaltenen hydroxyfunktionellen Polydimethylsiloxan der durchschnittlichen Formel



bei 30°C 116 g (1,6 Mol) Acrylsäure, 24 g (0,4 Mol) Essigsäure, 0,3 g Methylhydrochinon, 2,5 g 98%ige Schwefelsäure und 200 g Toluol gegeben. Anschließend wird das Reaktionsgemisch zum Sieden erhitzt und das entstehende Reaktionswasser ausgekrist. Nach 15 h ist die theoretische Wassermenge von 36 g ausgekrist. Die überschüssige Säure wird mit NaHCO₃ neutralisiert. Nach Destillation (100°C, 40 mbar) und Filtration werden 1320 g (95% der Härte) eines mittelvviskosen Öls erhalten, das nach dem ¹H-NMR-Spektrum die allgemeine Formel



A¹ und A² wie in Verbindung 1 definiert (R⁶ = H),

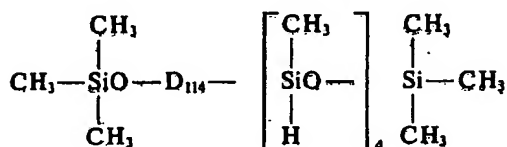
m = 0,8,

n = 0,2,

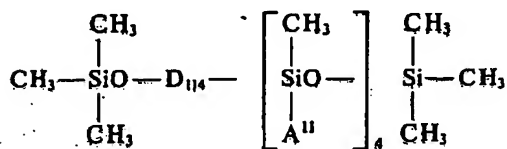
aufweist.

Beispiel 2

Analog zu Beispiel 1 wird aus 11,6 g (0,2 Mol) Allylalkohol und 441,9 g (0,05 Mol) eines SiH-Gruppen enthaltenden Polydimethylsiloxans der durchschnittlichen Formel



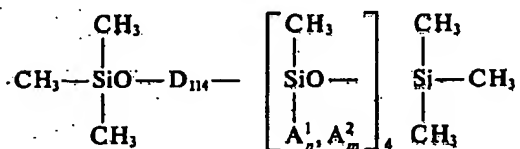
ein hydroxyfunktionelles Polydimethylsiloxan der durchschnittlichen Formel



A¹¹ = -(CH₂)₃-OH

hergestellt.

Anschließend wird das enthaltende Polydimethylsiloxan mit 11,6 g (0,16 Mol) Acrylsäure und 2,4 g (40 mMol) Essigsäure verestert. Nach 30 h wird neutralisiert, filtriert und destilliert. Man erhält 431 g (93% der Theorie) eines mittelviskosen Öls der durchschnittlichen Formel



A¹, A² wie in Verbindung 1 definiert (R⁶ = H),

n = 0,8,

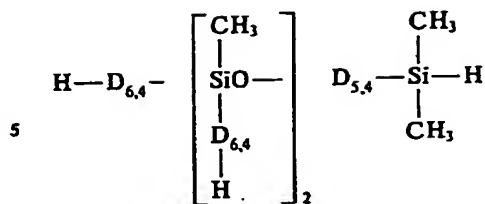
m = 0,2.

Beispiel 3

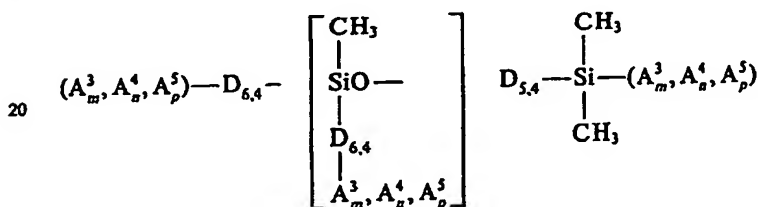
Analog zu Beispiel 1 werden zu einem Gemisch aus 96,8 g (0,4 Mol) eines ethoxylierten Norbornenols der durchschnittlichen Formel



100 g Toluol und 8 ml Katalysatorlösung 200 g (0,1 Mol) eines SiH-Gruppen enthaltenden Polydimethylsiloxans der durchschnittlichen Formel



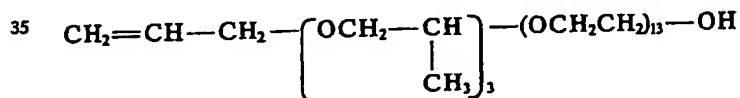
zugetropft. Nach 7 h bei 100°C wird auf Raumtemperatur abgekühlt und zum Reaktionsgemisch 100 g Toluol, 2,9 g (40 mMol) Propionsäure, 23,1 g (320 mMol) Acrylsäure und 0,8 g 98%ige Schwefelsäure gegeben. Anschließend wird zum Sieden erhitzt und das entstehende Reaktionswasser ausgekreist. Nach 24 h und analoger Aufarbeitung werden 310 g (98%) eines Öls erhalten, das die durchschnittliche Formel



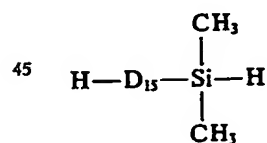
$\text{A}^3, \text{A}^4, \text{A}^5$ wie in Verbindung 3 definiert ($\text{R}^6 = \text{H}$),
 $m = 0,8$,
 $n = 0,1$,
 $p = 0,1$.

Beispiel 4

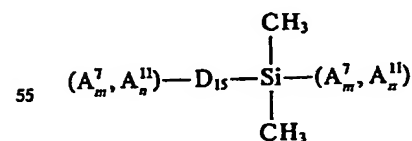
Analog zu Beispiel 1 werden aus 1447 g (1,8 Mol) eines Polyethers der allgemeinen Formel



23,6 g (0,2 Mol) α -Methylstyrol und 1170 g (1 Mol) eines SiH-Gruppen enthaltenden Polydimethylsiloxans der durchschnittlichen Formel

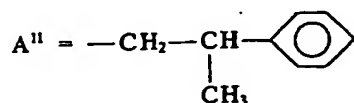


ein hydroxyfunktionelles Polydimethylsiloxan der durchschnittlichen Formel



A^7 wie in Verbindung 4 definiert,

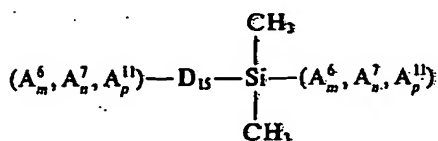
60



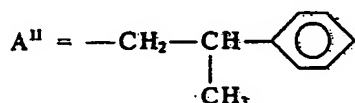
65

$m = 0,9$,
 $n = 0,1$,

hergestellt. Wird das Produkt analog zu Beispiel 1 mit 116 g (1,6 Mol) Acrylsäure verestert, erhält man nach 30 h und analoger Aufarbeitung 2591 g (95% der Theorie) eines rotbraunen Öls, das nach dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum die durchschnittliche Formel



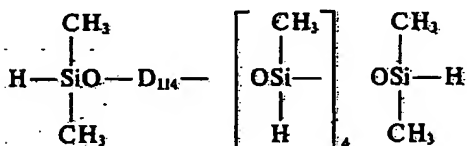
A^6, A^7 wie in Verbindung 4 definiert ($R^6 = \text{H}$),



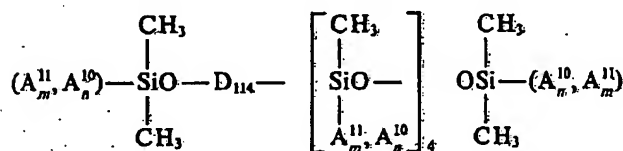
$m = 0,8$,
 $n = 0,1$,
 $p = 0,1$.

Beispiel 5

Analog zu Beispiel 1 wird aus 14,0 g (0,24 Mol) Allylalkohol, 5,0 g (0,06 Mol) 1-Hexen und 440,5 g (0,05 Mol) eines SiH-Gruppen enthaltenden Polydimethylsiloxans der durchschnittlichen Formel



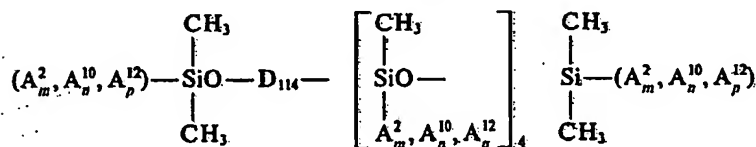
ein hydroxyfunktionelles Polydimethylsiloxan der durchschnittlichen Formel



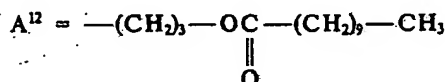
$A^{10} = -(\text{CH}_2)_5 - \text{CH}_3$,
 $A^{11} = -(\text{CH}_2)_3 - \text{OH}$,
 $m = 0,2$,
 $n = 0,8$.

hergestellt.

Anschließend wird das enthaltende Polydimethylsiloxan mit 13,0 g (0,18 Mol) Acrylsäure und 11,0 g (0,06 Mol) Undecylensäure verestert. Nach 34 h wird neutralisiert, filtriert und destilliert. Man erhält 465 g (98% der Theorie) eines mittelvviskosen Öls, das nach dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum die durchschnittliche Formel



A^2 wie in Verbindung 1 definiert ($R^6 = \text{H}$),
 A^{10} wie in Verbindung 5 definiert,



$$m = 0,7,$$

$$n = 0,2,$$

$$p = 0,1,$$

5 aufweist.

Anwendungstechnische Prüfungen

10 Zur Überprüfung der anwendungstechnischen Eigenschaften der erfindungsgemäß zu verwendenden modifizierten Polysiloxane werden die Produkte der Beispiele 1 bis 5 auf unterschiedliche flächige Träger (orientierte Polypropylenfolie, satiniertes Papier) aufgetragen und durch Einwirkung von 1,5 Mrad Elektronenstrahlen gehärtet. Die Auftragsmenge beträgt in jedem Falle ca. 1,1 g/m².

15 Für die Vergleichsversuche werden verschiedene, 30 mm breite Klebebänder verwendet, und zwar zwei mit Acrylatklebern beschichtete Klebebänder, die im Handel unter der Bezeichnung Tesa® 154 und Tesa® 970 erhältlich sind, sowie ein mit Kautschukkleber beschichtetes Klebeband, welches im Handel unter der Bezeichnung Tesa® 969 erhältlich ist.

20 Zur Messung der Abhäsivität werden diese Klebebänder auf den Untergrund aufgewalzt und anschließend im Falle der Acrylatklebebänder bei 70°C und im Falle des Kautschukklebebandes bei 40°C gelagert. Nach 24 Stunden wird die Kraft gemessen, die benötigt wird, um das jeweilige Klebeband unter einem Schälwinkel von 180° vom Untergrund abzuziehen. Diese Kraft wird als Trennkraft bezeichnet. Außerdem erfolgt eine Prüfung der Adhäsion der modifizierten Polysiloxane auf dem Substrat durch kräftiges Reiben mit dem Daumen. Bei mangelnder Haftung bilden sich gummiartige Krümel (sogenannter "rub off"-Test).

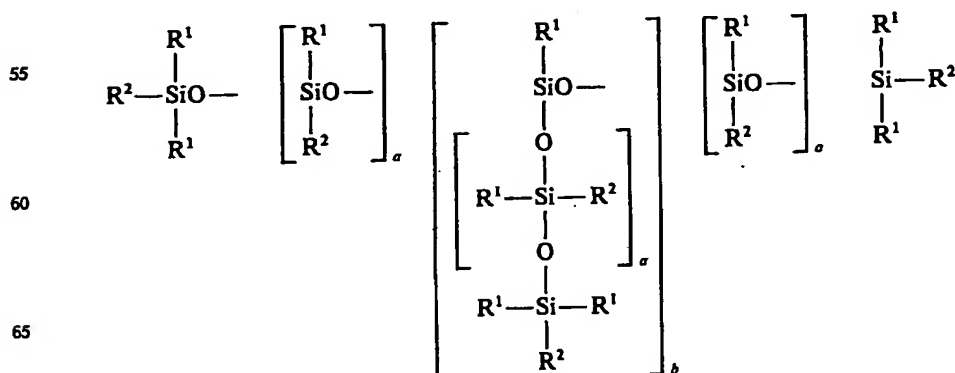
Tabelle

| | | | | | | | | | |
|----|-----------------------------|----------------|--------------|--------------|-------------------------------|----------------|--------------|--------------|-----------------|
| 25 | Satinieretes Papier | | | | Orientierte Polypropylenfolie | | | | |
| | Mod. Siloxan Beispiel | Tesa® 154 | Tesa® 970 | Tesa® 969 | | Tesa® 154 | Tesa® 970 | Tesa® 969 | |
| 30 | | Trennkraft [N] | | | Rub off Test | Trennkraft [N] | | | Rub off Test |
| | 1 | 1,0 | 2,0 | 1,8 | nein | 0,9 | 1,8 | 1,6 | nein |
| 35 | 2 | 0,15 | 0,4 | 0,3 | nein | 0,1 | 0,3 | 0,3 | nein |
| | 3 | 3 | 6 | 8 | nein | 3 | 4 | 7 | nein |
| | 4 | 4 | 6 | 6 | nein | 2 | 5 | 5 | nein |
| 40 | 5 | 0,1 | 0,4 | 0,3 | nein | 0,05 | 0,2 | 0,2 | nein |

45 Aus der Tabelle ergibt sich, daß die erfindungsgemäß zu verwendenden modifizierten Organopolysiloxane die gewünschten anwendungstechnischen Eigenschaften aufweisen: sie haften auf dem jeweils zu beschichteten Träger, lassen sich auf diesem schnell aushärten und zeigen gute abhäsive Eigenschaften gegenüber chemisch verschiedenartig aufgebauten Klebern.

Patentansprüche

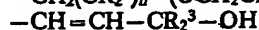
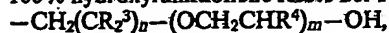
50 1. Verwendung von Polysiloxanen mit über SiC-Gruppen gebundenen (Meth)acrylsäureestergruppen, erhältlich durch Umsetzung von Polysiloxanen der allgemeinen durchschnittlichen Formel



wobei

die Reste R^1 gleich oder verschieden sind und jeweils niedere Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Phenylreste bedeuten,

die Reste R^2 zu einem Teil die Bedeutung der Reste R^1 haben können und die übrigen Reste R^2 zu 70 bis 100% hydroxyfunktionelle Reste der Formel



und/oder Reste der Formel



wobei die Reste

R^3 gleich oder verschieden sind und jeweils einen H- oder Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen bedeuten,

R^4 gleich oder verschieden sind und jeweils einen H- oder Alkylrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen bedeuten, und die Indices

$n = 0$ bis 10 und

$m = 0$ bis 40 sind und

30 bis 0% gegebenenfalls substituierte Alkylreste mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen und/oder Wasserstoffreste sind,

mit der Maßgabe, daß im mittleren Molekül mindestens 1,8 hydroxyfunktionelle R^2 -Reste enthalten sind,

a einen Wert von 1 bis 1000 und

b einen Wert von 0 bis 10 hat,

mit, bezogen auf Hydroxylgruppen, 0,4- bis 0,9molaren Mengen (Meth)acrylsäure und bis zu 0,6molaren Mengen einer Monocarbonsäure, welche frei von zur Polymerisation befähigten Doppelbindungen ist, wobei die Summe der molaren Mengen Säuren 1,0 nicht überschreiten darf, unter üblichen Veresterungsbedingungen,

als strahlenhärtbare adhäsive Beschichtungsmittel.

2. Verwendung von Polysiloxanen nach Anspruch 1, erhältlich durch Umsetzung mit solchen Mengen (Meth)acrylsäure und Monocarbonsäure, daß alle Hydroxylgruppen des Polysiloxans verestert sind.

3. Verwendung von Polysiloxanen nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als Monocarbonsäuren solche mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen verwendet.

4. Verwendung von Polysiloxanen nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß man als Monocarbonsäure Essigsäure verwendet.

5. Verwendung von Polysiloxanen nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, erhältlich durch Umsetzung von Polysiloxanen der Formel I, bei denen a einen Wert von 5 bis 200 und b einen Wert von 0 bis 2 hat.

6. Verwendung von Polysiloxanen nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, erhältlich durch Umsetzung von Polysiloxanen der Formel I, bei denen b einen Wert von 0 hat.

7. Verwendung von Polysiloxanen nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, erhältlich durch Umsetzung von Polysiloxanen der Formel I, bei denen mindestens 90% der Reste R^1 Methylreste sind.

8. Verwendung von Polysiloxanen nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, erhältlich durch Umsetzung von Polysiloxanen der Formel I, bei denen $m = 0$ ist.

9. Verwendung von Polysiloxanen nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, erhältlich durch Umsetzung von Polysiloxanen der Formel I, bei denen der hydroxyfunktionelle Rest R^2 aus der Gruppe



ausgewählt ist.

10. Verwendung von Polysiloxanen nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, erhältlich durch Umsetzung von Polysiloxanen der Formel I, bei denen der Rest R^2 im Falle der Bedeutung eines gegebenenfalls substituierten Alkylrestes mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen aus der Gruppe Ethyl-, Propyl-, n-Butyl-, i-Butyl-, Hexyl-, Octyl-, Dodecyl-, Octadecyl-, 2-Phenylpropyl-, 3-Chlorpropyl- ausgewählt ist.

- Leerseite -